

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000351896  
PUBLICATION DATE : 19-12-00

APPLICATION DATE : 11-06-99  
APPLICATION NUMBER : 11164673

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : HAMAZOE OSAMU;

INT.CL. : C08L 77/00 C08K 5/3472 // C09K 21/10

TITLE : FLAME RETARDANT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which, when burned, does not pollute the environment and does not emit a toxic gas by blending a polyamide resin and a tetrazole compound having a decomposition temperature not lower than a molding temperature of the polyamide resin.

SOLUTION: A polyamide resin is preferably polyamide 6, polyamide 66 or a copolymer of polyamide 6/polyamide 66 and further preferably polyamide 66. A tetrazole compound is preferably 1H-tetrazole, 5,5'-bis-1H-tetrazole, 5-methyl-1H-tetrazole, 5-phenyl-1H-tetrazole, 5-amino-1H-tetrazole, or their derivatives and further preferably 5,5'-bis-1H-tetrazole, 5-amino-1H-tetrazole, or their derivatives. Normally, 0.1-50 pts.wt. of a tetrazole compound is blended with 100 pts.wt. of a polyamide resin.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-351896  
(P2000-351896A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 H 0 2 8
C 0 8 K 5/3472		C 0 8 K 5/3472	4 J 0 0 2
// C 0 9 K 21/10		C 0 9 K 21/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-164673

(22) 出願日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 新井 敏弘

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72) 発明者 武田 正

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は燃焼時にダイオキシンなどによる環境汚染がなく、燃焼ガスに毒性が無い難燃性ポリアミド樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂及び (B) 該ポリアミド樹脂の成形温度以上の分解温度を有するテトラゾール系化合物を含有する難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアミド樹脂及び(B) 該ポリアミド樹脂の成形温度以上の分解温度を有するテトラゾール系化合物を含有する難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】(A) ポリアミド樹脂が、ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6/6・6共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】(B) ポリアミド樹脂の成形温度以上の分解温度を有するテトラゾール系化合物が、5-フェニル-1H-テトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、5, 5'-ビス-1H-テトラゾール及びそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項1または2に記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】(A) ポリアミド樹脂100重量部に対して、(B) 該ポリアミド樹脂の成形温度以上の分解温度を有するテトラゾール系化合物が0.1~50重量部である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の難燃性ポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子・電気分野のコネクター等の部品、自動車分野の電装部品、その他に用いられる難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は優れた耐熱性、機械的特性、成形加工性を有するので種々の工業部品に利用されている。これらの用途に利用する場合、ポリアミド樹脂の難燃化を要求されることは少なくない。そこでポリアミド樹脂を難燃化するために難燃剤としてハロゲン化合物を添加したポリアミド樹脂が、これまで使用されてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法による難燃性ポリアミド樹脂は、燃焼時に発生するダイオキシンなどによる環境汚染、燃焼ガスの毒性などに問題がある。本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、燃焼時にダイオキシンなどによる環境汚染がなく、燃焼ガスに毒性が無い難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、特定のテトラゾール系化合物を、ポリアミド樹脂と組み合わせることにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) ポリアミド樹脂及び(B) 該ポリアミド樹脂の成形温度以上の分解温度を有するテトラゾール系化合物を含有する難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリアミド樹脂は、一般に酸アミド結合(-CONH-)を繰返し単位に持つ高分子化合物であり、特に限定されるものではないが、具体的な例をあげれば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド4・6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド6・12、ポリアミド6・6T、ポリアミドMXD6などが挙げられる。ポリアミド系共重合体(例えば、ポリアミド6/6・6共重合体、ポリアミド6/6・10共重合体など)でも良く、また2種以上を併用することもできる。これらの中でポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6/6・6共重合体が好ましく、特に、ポリアミド6・6が高い難燃性が得られるという理由で好ましい。

【0006】本発明で難燃剤として利用されるテトラゾール系化合物は、窒素4原子及び炭素1原子で構成されている5員環を有する化合物であり、燃焼時に発生するダイオキシンなどの環境汚染がなく、加熱分解させた場合に、窒素、炭酸ガス、水蒸気などのガスしか発生しない。テトラゾール系化合物の中で好ましいのは、高度な難燃性が得られるという点で、該化合物が熱分解した時の該化合物1g当たりのガス発生量が多い化合物である。そのようなテトラゾール系化合物としては、1H-テトラゾールあるいはその金属塩、アミン塩などの1H-テトラゾール誘導体もしくは、5, 5'-ビス-1H-テトラゾールあるいはその金属塩、アミン塩などの5, 5'-ビス-1H-テトラゾール誘導体もしくは、5-メチル-1H-テトラゾールあるいはその金属塩、アミン塩などの5-メチル-1H-テトラゾール誘導体もしくは、5-フェニル-1H-テトラゾールあるいはその金属塩、アミン塩などの5-フェニル-1H-テトラゾール誘導体もしくは、5-アミノ-1H-テトラゾールあるいはその金属塩、アミン塩などの5-アミノ-1H-テトラゾール誘導体などが挙げられる。テトラゾール系化合物には1H-テトラゾール誘導体の互変異性体である2H-テトラゾール誘導体があるが、本発明では2H-テトラゾール誘導体であっても良い。これらの中でも5, 5'-ビス-1H-テトラゾール及びその誘導体、もしくは5-アミノ-1H-テトラゾール及びその誘導体が特に好ましい。本発明におけるテトラゾール系化合物は単独で添加しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0007】本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド樹脂にテトラゾール系化合物を周知の方法により添加して得られる。添加方法に特に限定はなく、合成樹脂の分野で一般的に行われている方法を採用すればよい。具体的には、ポリアミド樹脂とテトラゾール系化合物をヘンシェルミキサー、タンブラー及びリボンブレンダーのごとき混合機を用いてドライブレンドした後、押出機等により熔融混練する方法、もしくは重合反応に

支障がなければポリアミド樹脂を重合する前にテトラゾール系化合物を添加する、あるいは重合途中に添加する方法が挙げられる。

【0008】本発明中の難燃性ポリアミド樹脂組成物のテトラゾール系化合物の添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは、0.3～25重量部、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。テトラゾール系化合物の含有量が0.1重量部未満では十分な難燃性が得られない可能性がある。また、50重量部を超えると、機械的特性が損なわれたり、成形加工時のシルバーが発生するなどの問題が生ずる場合がある。

【0009】上記の様に得られた難燃性ポリアミド樹脂の成形加工もまた周知の方法により実施される。例えば押出成形、射出成形、圧縮成形あるいはブロー成形などを採用することができる。しかし、上記の成形加工を実施する時、難燃性ポリアミド樹脂組成物中に含まれるテトラゾール系化合物の分解温度より低い成形温度で行うことが肝要である。なぜなら、分解温度より高い温度で成形すると成形中にテトラゾール系化合物が分解し、成形品とした場合の難燃効果が得られないからである。すなわち、本発明では成形加工後もテトラゾール系化合物が分解せずに成形品中に存在することが必要である。

【0010】以上の理由からテトラゾール系化合物の選択にあたっては、難燃性ポリアミド樹脂組成物の成形温度以上、好ましくはその温度より10℃以上、さらに好ましくは20℃以上高い分解温度を有するテトラゾール系化合物を選択する必要がある。例えば、成形温度220～230℃のポリアミド6樹脂の場合には、分解温度が240度以上の5,5'-ビス-1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾールなどが使用可能で、特に5,5'-ビス-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾールが好適である。

【0011】もちろん、本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物には、当業界で慣用の種々の添加剤もしくは充填剤を本発明の効果を損ねない範囲で添加しても良い。例えば添加剤としては、他の非ハロゲン系、非リン系難燃剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、発泡剤、帯電防止剤、着色剤、核剤、滑剤などが挙げられ、充填剤としてはガラス繊維、タルク、クレーなどが挙げられる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

【0013】難燃性の評価方法を以下に示す。

・難燃性

長さ100mm、幅6mm、厚み1mmの試験片を用いて、JIS K7201に準拠し、酸素濃度25容量%の条件下で測定を行い、次の基準で評価した。

【0014】

○・・・試験片が4秒以内に消火

×・・・試験片が4秒を超えて燃焼し続けた

また、ポリアミド樹脂として次の3種類を用いた。

PA-1：相対粘度（JIS K6810に準じて測定）が2.37であるポリアミド6

PA-2：相対粘度が2.61であるポリアミド6・6

PA-3：相対粘度が2.34であるポリアミド6・6

【0015】実施例1～4、比較例1～3

表1に示す種類および配合量で、ポリアミド樹脂とテトラゾール系化合物を予めタンブラーを用いて混合した後、30mm同方向二軸混練機（池貝鉄工社製PCM30）に供給し、熔融混練して組成物を得た。得られた組成物を射出成形機（住友重機社製）を用いて成形し、各試験片を作成した。各試験片について、難燃性の結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

	ポリアミド		成形温度 (℃)	テトラゾール系化合物			難燃性
	種類	配合量 (重量部)		種類	分解温度 (℃)	配合量 (重量部)	
実施例1	PA-1	100	220～230	5,5'-ビス-1H-テトラゾール- <i>d</i> 2ナトリウム塩	430	1	○
実施例2	PA-1	100	220～230	5-フェニル-1H-テトラゾール- <i>d</i> 4	265	1	○
実施例3	PA-2	100	270～280	5,5'-ビス-1H-テトラゾール- <i>d</i> 2ナトリウム塩	430	1	○
実施例4	PA-3	100	270～280	5,5'-ビス-1H-テトラゾール- <i>d</i> 2ナトリウム塩	430	1	○
比較例1	PA-1	100	220～230	—	—	—	×
比較例2	PA-2	100	270～280	—	—	—	×
比較例3	PA-3	100	270～280	—	—	—	×

【発明の効果】本発明により、燃焼時にダイオキシンなどによる環境汚染の発生がなく、燃焼ガスに毒性が無く、自動車部品、家電製品、航空機部品、建築材料など

多方面の分野に好適に利用できる難燃性ポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 浜添 修  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

Fターム(参考) 4H028 AA30 AA44 BA03 BA06  
4J002 CL001 CL011 CL031 CL051  
EU006 GL00 GN00 GQ00